


METHOD FOR COATING METAL BODIES WITH A PHOSPHATING SOLUTION AND PHOSPHATING SOLUTION

Patent number: DE10320313
Publication date: 2004-12-02
Inventor: SCHNEIDER RALF (DE); NITTEL KLAUS-DIETER (DE)
Applicant: CHEMETALL GMBH (DE)
Classification:
- international: C23C22/36; C23C22/05; (IPC1-7): C23C22/36;
C23C22/22
- european: C23C22/36H
Application number: DE20031020313 20030506
Priority number(s): DE20031020313 20030506

Also published as:

 WO2004099468 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for DE10320313

Abstract of corresponding document: **WO2004099468**

The invention relates to a method for coating surfaces of metal objects, especially as a pre-treatment for cold deformation or as a pre-treatment for a metal-rubber compound or to adjust friction coefficients in connection elements, used in connection elements such as screws for screwing purposes. The invention is characterised in that the optionally, already pre-coated metal objects are coated with a composition containing an aqueous, acidic phosphate, said composition containing 8 - 50 g/L phosphate as PO₄, 0.5 - 30 g/L zinc ions, 0 - 5 g/L manganese ions, 0 - 8 g/L calcium ions, 0 - 5 g/L magnesium ions, whereby at least 0.1 g/L of calcium or/and magnesium ions are provided, 0.1 - 5 g/L nitroguanidine, 0.1 - 8 g/L chlorate or/and peroxide ions and 0 - 16 g/L complex fluoride (MeF₄ or/and MeF₆) of Me = B, Si, Ti, Hf or/and Zr and 0 - 5 g/L fluoride ions, whereby the total amount of complex fluoride and fluoride ions ranges from 0.1 - 18 g/L. The invention also relates to a phosphating method wherein the ratio of removal by pickling in relation to the layer weight of the phosphate layer is less than 75 %. The invention further relates to a corresponding aqueous phosphating solution.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 20 313 A1 2004.12.02

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 20 313.3
(22) Anmeldetag: 06.05.2003
(43) Offenlegungstag: 02.12.2004

(51) Int Cl.⁷: C23C 22/36
C23C 22/22

(71) Anmelder:
Chemetall GmbH, 60487 Frankfurt, DE

(74) Vertreter:
Dr. Franz Uppena und Kollegen, 53840 Troisdorf

(72) Erfinder:
Schneider, Ralf, 60431 Frankfurt, DE; Nittel,
Klaus-Dieter, 60431 Frankfurt, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE-PS 3 107 56
US 36 76 224
US 23 75 468
WO 90/15 889 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: Verfahren zum Beschichten von metallischen Körpern mit einer Phosphatierungslösung und die Phosphatierungslösung

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Oberflächen metallischer Gegenstände insbesondere als Vorbehandlung zum Kaltumformen oder als Vorbehandlung für einen Metall-Gummi-Verbund oder zum Einstellen von Reibungskoeffizienten bei Verbindungselementen zur Verwendung dieser Verbindungselemente wie z. B. Schrauben zum Verschrauben, dadurch gekennzeichnet, dass die ggf. bereits vorbeschichteten metallischen Gegenstände mit einer wässrigen, sauren, Phosphat enthaltenden Zusammensetzung beschichtet werden, die

8 bis 50 g/L Phosphat, berechnet als PO_4 ,

0,5 bis 30 g/L Zinkionen,

0 bis 5 g/L Manganionen,

0 bis 8 g/L Kalziumionen,

0 bis 5 g/L Magnesiumionen,

wobei zumindest 0,1 g/L an Kalzium- oder/und Magnesiumionen vorhanden sind,

0,1 bis 5 g/L Nitroguanidin,

0,1 bis 8 g/L insgesamt an Chlorat- oder/und Peroxidionen und insgesamt 0 bis 16 g/L Komplexfluorid (MeF_4 oder/und MeF_6) von $\text{Me} = \text{B}, \text{Si}, \text{Ti}, \text{Hf}$ oder/und Zr und

0 bis 5 g/L Fluoridionen,

wobei der Gesamtgehalt an Komplexfluorid und Fluoridionen im Bereich von 0,1 bis 18 g/L liegt, enthält.

Die Erfindung betrifft darüber hinaus auch ein Phosphatierverfahren, bei dem das Verhältnis von Beizabtrag zum Schichtgewicht der Phosphatschicht unter 75% liegt, sowie eine entsprechende wässrige Phosphatierungslösung.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Phosphatieren von metallischen Körpern insbesondere als Vorbehandlung zum Kaltumformen, als Vorbehandlung für einen Metall-Gummi-Verbund oder zum Einstellen von Reibungskoeffizienten für das Verbinden bei an sich fertigen metallischen Verbindungselementen.

[0002] Die Ausbildung von Phosphatschichten auf metallischen Gegenständen wird seit Jahrzehnten mit recht unterschiedlichen Zusammensetzungen genutzt. In erster Linie dienen diese Beschichtungen als Schutz vor Korrosion und zur Erhöhung der Haftfestigkeit einer nachfolgenden Schicht wie z.B. einer Lackschicht. Die Phosphatschicht hat dabei oft typischerweise eine Schichtdicke von etwa 2 bis etwa 30 µm.

[0003] Für die Kaltumformung werden die umzuformenden metallischen Körper häufig mit ein bis vier Schichten von meist unterschiedlicher Zusammensetzung beschichtet, damit das Kaltumformen und insbesondere das Drahtziehen, Fließpressen oder Rohrziehen mit deutlich verringerter Reibung, deutlich geringerer Kraft, deutlich geringerem Verschleiß am Umformkörper und der Vorrichtung, deutlich verringertem Zeitaufwand sowie mit optimierten Oberflächenqualitäten der umgeformten Körper erfolgen kann. Häufig wird eine Schichtabfolge von einer Phosphat- und einer Seifenschicht z.B. aus Metallstearaten gewählt. Die Phosphatschicht hat dabei typischerweise eine Schichtdicke von etwa 2 bis etwa 20 µm. Meistens werden zum Kaltumformen Phosphatschichten auf Basis der Phosphate von Zn, ZnMn, ZnCa oder ZnFe eingesetzt.

[0004] EP 0 613 964 B1 schützt ein Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzugs, bei dem Gegenstände aus Eisenwerkstoffen durch Tauchen in eine Phosphat, Zink, Magnesium, Phosphat, Fluoroborat und Chlorat in bestimmten Verhältnissen enthaltende Phosphatierungslösung getaucht werden. Dieser Lösung sollen keine Stickstoff-haltigen Verbindungen zugesetzt werden. Die Chlorat-Gehalte von etwa 3 g/L dienen hierbei sowohl zur Beschleunigung, als auch zur Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} . Das Verfahren hat jedoch die Nachteile, dass das Phosphatierbad vergleichsweise hohe Gehalte an Zink, Magnesium, Fluoroborat und Chlorat benötigt und dass ein relativ hoher Beizabtrag und ein großes Schlammvolumen unvermeidbar sind. Im Durchschnitt über zwei bis drei Tage beträgt das Schlammvolumen oft 300 bis 500 mg/L. Die durchschnittliche Kantenlänge der damit hergestellten Phosphatkristalle betrug mindestens 50 µm.

[0005] DE 199 47 232 A1 betrifft ein Verfahren zum Aufbringen einer Manganphosphatschicht auf Eisen-haltigen metallischen Oberflächen, bei dem zinkfreie Lösungen mit einem Gehalt an Fe^{2+} -Ionen, 10 bis 25 g/L Manganionen, Phosphationen, 3 bis 35 g/L Nitrationen und 0,5 bis 5 g/L Nitroguanidin eingesetzt werden.

[0006] DE 196 34 685 A1 bezieht sich auf ein Verfahren zur Phosphatierung metallischer Oberflächen, bei dem eine Phosphat, Zink, Nitrat und Nitroguanidin enthaltende Lösung verwendet wird. Die Lösungen sind jedoch frei von Zusätzen an Erdalkalitionen.

[0007] DE 38 00 835 A1 lehrt ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, bei dem man die metallischen Oberflächen ohne vorherige Aktivierung mit einer sehr hohen Gehalte an Phosphat, Zink, Kalzium und mindestens einem Beschleuniger ausgewählt aus Nitrat und organischen Nitroverbindungen kontaktiert. Der Gehalt an Kalzium und Zink soll 10 bis 40 g/L betragen.

[0008] DE 36 36 390 A1 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Eisen-haltigen Metalloberflächen, bei dem man die metallischen Oberflächen ohne vorherige Aktivierung mit einer recht hohen Gehalte an Phosphat, Zink, Mangan, Nitrat, Fluoroborat sowie Weinsäure oder/und Zitronensäure und gegebenenfalls Harnstoff kontaktiert. Der Gehalt an Zink soll 5 bis 25 g/L, der an Nitrat 5 bis 50 g/L betragen. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen darin, dass es mit sehr hohem Nitratgehalt und ohne Selbstbegrenzung des gelösten Fe^{2+} verwendet wird.

[0009] US 4,517,029 schützt ein Verfahren zur Behandlung Eisen-haltiger metallischer Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung, die 5 bis 30 g/L Phosphat, 1 bis 15 g/L Zinkionen, 1 bis 3,5 g/L Kalziumionen und 30 bis 50 g/L Nitrationen enthält.

Aufgabenstellung

[0010] Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zum Phosphatieren von Oberflächen metallischer Gegenstände vorzuschlagen, das sich eignet, Phosphatschichten für die Kaltumformung auszubilden, bei dem der Gehalt an Schlamm, der beim Phosphatieren gebildet wird, merklich verringert werden kann, möglichst

ohne die Wirtschaftlichkeit und technische Anwendbarkeit einzubüßen. Mit der Verringerung der Schlamm-
bildung wird auch der Chemikalienverbrauch beim Phosphatieren gesenkt.

[0011] Darüber hinaus bestand die Aufgabe, ein Verfahren zum Phosphatieren von Oberflächen metallischer
Gegenstände vorzuschlagen, das möglichst umweltfreundlich ist, so dass die Gehalte an Schwermetallen, Ni-
trat, Nitrit und anderen Stickstoff-haltigen Verbindungen gering gehalten werden können.

[0012] Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zum Beschichten von Oberflächen metallischer Gegen-
stände, insbesondere als Vorbehandlung zum Kaltumformen oder als Vorbehandlung für einen Metall-Gum-
mi-Verbund oder zum Einstellen von Reibungskoeffizienten bei Verbindungselementen zur Verwendung dieser
Verbindungselemente wie z.B. Schrauben zum Verschrauben, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die ggf.
bereits vorbeschichteten metallischen Gegenstände mit einer wässrigen, sauren, Phosphat enthaltenden Zu-
sammensetzung beschichtet werden, die
8 bis 50 g/L Phosphat berechnet als PO_4 ,
0,5 bis 30 g/L Zinkionen,
0 bis 5 g/L Manganionen,
0 bis 8 g/L Kalziumionen,
0 bis 5 g/L Magnesiumionen,
wobei zumindest 0,1 g/L an Kalzium- oder/und Magnesiumionen vorhanden sind,
0,1 bis 5 g/L Nitroguanidin,
0,1 bis 10 g/L insgesamt an Chlorat- oder/und Peroxidionen,
insgesamt 0 bis 16 g/L Komplexfluorid (MeF_4 oder/und McF_6) von $\text{Me} = \text{B}, \text{Si}, \text{Ti}, \text{Hf}$ oder/und Zr und
0 bis 5 g/L Fluoridionen,
wobei der Gesamtgehalt an Komplexfluorid und Fluoridionen im Bereich von 0,1 bis 18 g/L liegt,
enthält.

[0013] Der Gehalt an Phosphat beträgt vorzugsweise 9,5 bis 42 g/L, besonders bevorzugt 11 bis 34 g/L, ganz
besonders bevorzugt 12 bis 28 g/L, insbesondere 13 bis 22 g/L, vor allem mindestens 14 g/L oder mindestens
15 g/L bzw. bis zu 20 g/L oder bis zu 18 g/L.

[0014] Der Gehalt an Zinkionen beträgt vorzugsweise 0,8 bis 24 g/L, besonders bevorzugt 1 bis 18 g/L, ganz
besonders bevorzugt 1,5 bis 12 g/L, insbesondere 2 bis 8 g/L. Der Zink-Gehalt der Zusammensetzung für die
Kaltumformung liegt vorzugsweise im Bereich von 2,5 bis 28 g/L, insbesondere bei 5 bis 25 g/L. Der Zink-Ge-
halt kann in manchen Fällen auch auf Werte im Bereich von $1,5 \pm 1$ g/L abgesenkt werden.

[0015] Der Gehalt an Manganionen beträgt vorzugsweise 0,05 bis 4,5 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 4 g/L,
ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 3 g/L, insbesondere 0,3 bis 2 g/L. Vorzugsweise weist die erfindungsgemä-
ße Zusammensetzung Zink- und Manganionen in einem Verhältnis von $\text{Zn} : \text{Mn}$ im Bereich von 40 : 1 bis 1 : 2
auf, besonders bevorzugt im Verhältnis von 30 : 1 bis 1 : 1, ganz besonders bevorzugt im Verhältnis von 20 :
1 bis 1,5 : 1, insbesondere im Verhältnis von 10 : 1 bis 2 : 1.

[0016] Vorzugsweise wird der Zusammensetzung kein Nickel oder nur eine geringe Menge an Nickel zuge-
setzt, während ein Teil des oder der ganze Nickelgehalt u.U. durch den Beizeffekt auf einer Nickel-haltigen Me-
talloberfläche entstehen kann. Denn Nickel gehört zu den giftigen und umweltunfreundlichen Schwermetallen.
Andererseits ist es oft vorteilhaft, wenigstens einen geringen Gehalt vorzufinden oder zuzusetzen. Die Zusam-
mensetzung enthält dann vorzugsweise Nickelionen im Bereich von 0,01 bis 2 g/L, besonders bevorzugt 0,05
bis 1,5 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 g/L, insbesondere nur bis zu 0,8 g/L oder bis zu 0,5 g/L.

[0017] Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung Phosphat und Zink in einem Verhältnis
von $\text{PO}_4 : \text{Zn}$ im Bereich von 40 : 1 bis 1 : 1 auf, besonders bevorzugt im Verhältnis von 30 : 1 bis 1,5 : 1, ganz
besonders bevorzugt im Verhältnis von 20 : 1 bis 2 : 1, insbesondere im Verhältnis von 10 : 1 bis 3 : 1.

[0018] Der Gehalt an gelösten Fe^{2+} -Ionen wird vorzugsweise auf Gehalte von weniger als 5 g/L, besonders
bevorzugt auf Gehalte von weniger als 4 g/L, ganz besonders bevorzugt auf Gehalte von weniger als 3 g/L,
insbesondere auf Gehalte von weniger als 2 g/L, 1,5 g/L oder 1 g/L begrenzt. Oberhalb von 4 g/L treten unter
Umständen Probleme auf durch die Ausbildung von groben Phosphatkristallen, die zu rauen anstelle von glat-
ten phosphatierten Oberflächen führen. In vielen Fällen wird es daher bevorzugt sein, den Gehalt an gelösten
 Fe^{2+} -Ionen auf weniger als 2,5 g/L oder noch weniger zu begrenzen, insbesondere, um eine feinkörnige
Schichtausbildung mit glatter Oberfläche zu ermöglichen.

[0019] Der Gehalt an Kalziumionen beträgt vorzugsweise 0,05 bis 6 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,15 bis 4 g/L, insbesondere bis zu 3 g/L, bis zu 2 g/L oder bis zu 1 g/L. Ein Gehalt an Kalziumionen kann helfen, die Menge des im Bad durch Fällung ausgebildeten Schlammes zu verringern, kann die Ausbildung von Ca- und Zn-haltigem Phosphat unterstützen oder/und kann die Ausbildung von Zn-Fe-haltigem Phosphat verringern oder unterdrücken.

[0020] Der Gehalt an Magnesiumionen beträgt vorzugsweise 0,05 bis 4 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,15 bis 2 g/L, insbesondere bis zu 1 g/L. Ein Gehalt an Magnesiumionen kann helfen, die Phosphatkristalle feinkörniger auszubilden.

[0021] Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung Magnesium- und Kalziumionen mit einem Gehalt von jeweils mindestens 0,1 g/L oder von jeweils mindestens 0,2 g/L oder/und in einem Verhältnis von Mg : Ca im Bereich von 40 : 1 bis 1 : 2 auf, insbesondere von 30 : 1 bis 1 : 1,5, vor allem von 3 : 1 bis 1 : 1. Der Gesamtgehalt an Magnesium- und Kalziumionen beträgt vorzugsweise 0,15 bis 10 g/L, besonders bevorzugt 0,2 bis 8 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 6 g/L, insbesondere bis zu 5 g/L, bis zu 4 g/L, bis zu 3 g/L oder bis zu 2 g/L.

[0022] Bei einem erhöhten Gehalt an Magnesiumfluorid in der Lösung kann das Bad jedoch in Einzelfällen in einen thixotropen gelförmigen Zustand durch insbesondere komplexe Magnesiumverbindungen kommen. Der Zusatz an Borsäure oder/und anderen Borverbindungen kann dann helfen, den Gehalt an freiem Fluorid im Bad abzusenken, um größere störende Gehalte an derartigen komplexen Magnesiumverbindungen vermeiden zu helfen.

[0023] Der Schlamm kann vielfach durch den Gehalt an Erdalkalien wie z.B. Ca möglicherweise in Verbindung mit Nitroguanidin in eine gut handhabbare, weiche, gut kompaktierbare und gut abspülbare Schlamm-Masse gebracht werden. Dadurch verkrustet der Schlamm nicht an den Oberflächen der Vorrichtungen wie z.B. Badbehälter, Gehängen, Heizeinrichtungen, Kessel und Rohrleitungen und kann leicht entfernt bzw. entnommen werden.

[0024] Die Anwesenheit von mindestens einem Komplexfluorid kann insbesondere wegen eines gleichmäßigeren Beizangriffes vorteilhaft sein und kann gegebenenfalls auch helfen, dickere Phosphatschichten auszubilden. Der Gesamtgehalt an Komplexfluoriden beträgt vorzugsweise 0,1 bis 6 g/L, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 4 g/L, insbesondere bis zu 3 g/L, bis zu 2 g/L oder bis zu 1 g/L.

[0025] Der Gehalt an Fluoroborat beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 g/L, besonders bevorzugt 0,2 bis 4 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 3 g/L, insbesondere bis zu 2 g/L oder bis zu 1 g/L. Alternativ oder zusätzlich kann insbesondere ein Titan- oder/und Zirkonhexafluorid verwendet werden.

[0026] Mindestens ein Komplexfluorid kann insbesondere dann vorteilhaft zugesetzt werden, wenn die metallische Oberfläche stärker durch Oxidbeläge verschmutzt ist und möglichst gleichmäßig angebeizt werden soll. Ein Zusatz von Komplexfluorid kann dabei zu etwas höheren Schichtdicken führen.

[0027] Die Zusammensetzung kann vorzugsweise Fluoroborat enthalten, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 5 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 3 g/L. Ein Zusatz an Fluoroborat hat den Vorteil, dass es eine besonders starke Beizwirkung hat. Vorteilhafterweise liegt das Komplexfluorid zu mindestens 30 Gew.-%, zu mindestens 60 Gew.-%, zu mindestens 80 Gew.-% oder vollständig als Fluoroborat vor.

[0028] In manchen Fällen kann es vorteilhaft sein, alternativ oder zusätzlich zum Gehalt an mindestens einem Komplexfluorid Fluoridionen z.B. in Form von Flußsäure zuzusetzen, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 g/L an Fluoridionen, insbesondere 0,1 bis 1,8 g/L, vor allem 0,2 bis 1,5 g/L. Der Gehalt an Fluoridionen kann vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 2,5 g/L liegen, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 1,8 g/L, vor allem im Bereich von 0,3 bis 1,5 g/L. Dies kann insbesondere für die Ausbildung von dickeren Schichten bzw. bei Problemen bei der Säuberung der metallischen Oberflächen günstig sein. Hieraus und in begrenztem Umfang aus dem Komplexfluorid leitet sich ein Gehalt an freiem Fluorid ab, der gegebenenfalls mit Magnesiumionen chemisch reagieren kann. Es ist jedoch zu prüfen, ob in Gegenwart von Magnesiumionen und Fluoridionen störende Wirkungen auftreten.

[0029] Die Zusammensetzung enthält Komplexfluorid oder/und Fluoridionen zu Kalziumionen vorzugsweise in einem Verhältnis von $(\text{MeF}_4, \text{MeF}_6 \text{ oder/und } \text{F}^-) : \text{Ca}$ im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 : 1 bis 8 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 : 1 bis 6 : 1.

[0030] Die Zusammensetzung enthält Komplexfluorid oder/und Fluoridionen zu Magnesiumionen vorzugsweise in einem Verhältnis von (MeF_4 , MeF_6 oder/und F^-) Mg im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 : 1 bis 6 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 : 1 bis 4 : 1.

[0031] Nitroguanidin und entsprechende N-haltige Guanidin-Verbindungen dienen insbesondere als Beschleuniger, um den Wasserstoff zu depolarisieren, wodurch Nitroguanidin zu Aminoguanidin umgesetzt werden kann. Aminoguanidin ist biologisch gut abbaubar und nicht toxisch. Das Nitroguanidin scheint aber zusätzlich die Oberfläche auch gut zu passivieren. Der Gehalt an Nitroguanidin beträgt vorzugsweise 0,15 bis 4,5 g/L, besonders bevorzugt 0,2 bis 4 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 3 g/L, insbesondere 0,3 bis 2,5 g/L, vor allem bis zu 2 g/L oder bis zu 1,5 g/L.

[0032] Die Zusammensetzung enthält vorzugsweise nicht mehr als 1 g/L Nitrat berechnet als NO_3 oder ist weitgehend oder gänzlich frei von Nitrat. Sie enthält vorzugsweise nicht mehr als 0,5 g/L Nitrit berechnet als NO_2 oder ist weitgehend oder gänzlich frei von Nitrit. Aus dem Nitrat-Gehalt kann sich gegebenenfalls ein geringer oder sehr geringer Nitrit-Gehalt ausbilden, häufig weniger als 0,2 g/L. Je geringer der Gehalt an Nitrat und Nitrit in der Phosphatierungslösung ist, desto weniger werden die Abwässer, die bei der Phosphatierung entstehen, belastet.

[0033] Vorzugsweise werden der wässrigen Zusammensetzung keine weiteren N-haltigen Beschleuniger neben Guanidin-Verbindungen und gegebenenfalls neben Nitrat oder/und Nitrit zugesetzt. Alternativ enthält sie nur vergleichsweise geringe Gehalte an weiteren N-haltigen Beschleunigern neben den eben genannten. Dabei ist es vorteilhaft, wenn die Gehalte an Nitrat-, Nitrit- und NBS-Ionen (Nitrobenzolsulfonat, insbesondere mit Natrium) jeweils weniger als 0,8 g/L oder weniger als 0,4 g/L oder sogar weniger als 0,2 g/L betragen oder/und der Gesamtgehalt aller N-haltigen Beschleuniger mit Ausnahme von Nitroguanidin und verwandten Guanidin-Verbindungen wie z.B. Aminoguanidin unter 2 g/L liegt.

[0034] Vorzugsweise wird kein Chlorid oder nur eine geringe Menge an Chlorid zugesetzt, während der vorwiegende Chloridanteil in vielen Fällen aus Chlorat entsteht. Die Zusammensetzung enthält vorzugsweise Chloridionen im Bereich von 0,05 bis 5 g/L, besonders bevorzugt 0,1 bis 4,5 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 4 g/L, überaus bevorzugt 0,25 bis 3 g/L, insbesondere 0,3 bis 2,5 g/L, vor allem bis zu 2 g/L oder bis zu 1,5 g/L. Ein Gehalt an Chlorid gewährt einen zusätzlichen Beizeffekt.

[0035] Chlorat dient vor allem oder ausschließlich als Oxidationsmittel zur Begrenzung des Gehalts des in der wässrigen Zusammensetzung gelösten Fe^{2+} durch Beschleunigung der Fällung zu Fe^{3+} . Der Chlorat-Gehalt kann helfen, auf der Eisenseite zu arbeiten, so dass ein erhöhter, begrenzbarer Gehalt an Fe^{2+} im Bad gelöst bleibt statt als Fe^{3+} gefällt zu werden. Es dient hier nur untergeordnet oder gar nicht als Beschleuniger. Der Gehalt an Chlorat beträgt vorzugsweise 0,15 bis 7 g/L, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 4 g/L, insbesondere bis zu 3 g/L, bis zu 2,2 g/L oder bis zu 1,5 g/L. Vor allem bevorzugt ist es, den Chloratgehalt im Bereich von 0,8 bis 2,5 g/L oder sogar im Bereich von 1 bis 2 g/L zu halten. Davon ausgehend kann es vorteilhaft sein, den Chloratgehalt etwa dann und etwa in dem Umfang zu erhöhen, wie es zur Oxidation des Fe^{2+} im Phosphatierbad erforderlich ist, um eine schnelle Fällung zu erzielen und den Gehalt an Fe^{2+} im Phosphatierbad zu begrenzen, z.B. bei einer Erhöhung des Durchsatzes.

[0036] Vorzugsweise wird kein Sulfat zugegeben. Sulfat oder/und Chlorid kann jedoch insbesondere aufgrund Verschleppung aus dem Beizbad eingebracht werden, wobei u.U. bis zu ca. 3 g/L eingeschleppt werden können. Hierbei kann ein gewisser Sulfat- oder/und Chloridgehalt aus dem eingesetzten Wasser, aus anderen Verunreinigungen und aus Einschleppungen stammen. Der im Bad vorhandene Chloratgehalt bildet einen Gehalt an Chlorid in der Badzusammensetzung aus. Falls die metallischen Gegenstände, die phosphatiert werden sollen, nicht so stark verschmutzt und verrostet sind, können die Gehalte an Chlorid oder/und Sulfat für die erforderliche Beizwirkung im Phosphatierbad ausreichen, so dass auf ein Beizbad vor dem Phosphatieren verzichtet werden kann. In diesem Fall kann es manchmal empfehlenswert sein, einen geringen Gehalt an Chlorid oder/und Sulfat, insbesondere von jeweils bis zu 1 g/L, dem Bad zuzusetzen.

[0037] Die Zusammensetzung kann Sulfationen vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 2 g/L enthalten, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,8 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,15 bis 1,6 g/L, überaus bevorzugt 0,2 bis 1,2 g/L, insbesondere 0,25 bis 1 g/L, vor allem bis zu 0,8 g/L oder bis zu 0,6 g/L.

[0038] Der Gehalt an Peroxid beträgt vorzugsweise 0,005 bis 3,5 g/L, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 g/L, ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 1 g/L, insbesondere 0,03 bis 0,5 g/L, vor allem bis zu 0,2 g/L oder bis zu 0,1 g/L. Peroxid kann zur Begrenzung des Fe^{2+} -Gehalts in der Phosphatierungslösung und als Beschleuniger

dienen.

[0039] Darüber hinaus kann insbesondere ein Gehalt an Alkali- oder/und Ammonium-Ionen enthalten sein, insbesondere durch einen Zusatz an Kalium- oder/und Natriumverbindungen wie z.B. Natriumchlorat.

[0040] Die erfindungsgemäße Phosphatierungslösung kann insbesondere eine der folgenden Zusammensetzungen aufweisen:

A) 8 bis 30 g/L Phosphat berechnet als PO_4 ,
 0,5 bis 4,5 g/L Zinkionen,
 0 bis 4 g/L Manganionen,
 0 bis 8 g/L Kalziumionen,
 0 bis 5 g/L Magnesiumionen,
 wobei zumindest 0,1 g/L an Kalzium- oder/und Magnesiumionen vorhanden sind,
 0,1 bis 5 g/L Nitroguanidin,
 0,1 bis 8 g/L insgesamt an Chlorat- oder/und Peroxidionen,
 insgesamt 0 bis 6 g/L Komplexfluorid (MeF_4 und MeF_6) von $\text{Me} = \text{B}, \text{Si}, \text{Ti}, \text{Hf}$ oder/und Zr , wobei ein Gehalt an Fluoroborat enthalten ist, und
 0 bis 4 g/L Fluoridionen
 oder B) 8 bis 30 g/L Phosphat berechnet als PO_4 ,
 0,5 bis 8 g/L Zinkionen,
 0 bis 5 g/L Manganionen,
 0,1 bis 8 g/L Kalziumionen,
 0 bis 5 g/L Magnesiumionen,
 0,1 bis 5 g/L Nitroguanidin,
 0,1 bis 8 g/L insgesamt an Chlorat- oder/und Peroxidionen,
 insgesamt 0 bis 6 g/L Komplexfluorid (MeF_4 und MeF_6) von $\text{Me} = \text{B}, \text{Si}, \text{Ti}, \text{Hf}$ oder/und Zr , wobei ein Gehalt an Fluoroborat enthalten ist, und
 0 bis 4 g/L Fluoridionen.

[0041] Höhere Gehalte an Schwermetallen sollten möglichst aus Gründen des Umweltschutzes vermieden werden. Darüber hinaus stören höhere Gehalte an Al, Cr und Pb in der Regel die Phosphatierung. Vorteilhafterweise ist die erfindungsgemäße Phosphatierungslösung im wesentlichen frei oder frei von Gehalten an Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, V oder/und W. Aus Gründen des Umweltschutzes sollten die Gehalte an Stickstoff-haltigen Beschleunigern außer Nitroguanidin möglichst gering gehalten werden, also insbesondere die Gehalte an Nitrat und Nitrit. Vorzugsweise wird im wesentlichen keine oder keine andere Stickstoff-Verbindung außer mindestens einer Guanidin-Verbindung zugesetzt.

[0042] Vorzugsweise sind alle im Bad vorhandenen Verbindungen in Wasser gut löslich oder weitgehend oder gänzlich in Wasser gelöst. Es ist besonders bevorzugt, dass alle Badbestandteile außer den Fällungsprodukten gut in Wasser löslich sind und gut in Wasser gelöst vorliegen.

[0043] Der pH-Wert der Zusammensetzung kann vorteilhaft im Bereich von 0,1 bis 4 gehalten werden, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 3,5, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 3. Zur Anpassung des pH-Werts kann grundsätzlich jede geeignete Substanz zugesetzt werden; insbesondere eignen sich einerseits z.B. Zinkcarbonat und andererseits z.B. Phosphorsäure. Der Wert der Gesamtsäure liegt vorzugsweise im Bereich von 32 bis 45 Punkten, insbesondere bei 36 bis 40 Punkten, der der freien Säure vorzugsweise im Bereich von 5 bis 8 Punkten, insbesondere bei 6 bis 7 Punkten. Das Verhältnis der Gesamtsäure zum Wert der freien Säure, der sogenannte S-Wert, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,4, besonders bevorzugt im Bereich von 0,14 bis 0,36, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,18 bis 0,32.

[0044] Die Punktzahl der Gesamtsäure wird hierbei ermittelt, indem 10 ml der Phosphatierungslösung nach Verdünnen mit Wasser auf etwa 50 ml unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zum Farbumschlag von farblos nach rot titriert wird. Die Anzahl der hierfür verbrauchten ml an 0,1 n Natronlauge ergeben die Punktzahl der Gesamtsäure. Andere für die Titration geeignete Indikatoren sind Thymolphthalein und ortho-Kresolphthalein.

[0045] In entsprechender Weise wird die Punktzahl der Freien Säure bestimmt, wobei als Indikator Dimethylgelb verwendet wird und bis zum Umschlag von rosa nach gelb titriert wird.

[0046] Der S-Wert ist als Verhältnis von freiem P_2O_5 zum Gesamtgehalt an P_2O_5 definiert und kann als Ver-

hältnis der Punktzahl der Freien Säure zur Punktzahl der Gesamtsäure Fischer ermittelt werden. Die Gesamtsäure Fischer wird bestimmt, indem die titrierte Probe der Titration der Freien Säure verwendet wird und ihr 25 ml an 30%-iger Kaliumoxalatlösung und ca. 15 Tropfen an Phenolphthalein zugesetzt werden, das Titriergerät auf Null gestellt wird, wodurch die Punktzahl der Freien Säure subtrahiert wird, und zum Umschlag von gelb nach rot titriert wird. Die Anzahl der hierfür verbrauchten ml an 0,1 n Natronlauge ergeben die Punktzahl der Gesamtsäure Fischer.

[0047] Die Temperatur der Phosphatierungslösung wird vorzugsweise im Bereich von 50 bis 80°C gehalten, insbesondere bei 55 bis 75°C. Das Phosphatierbad kann jedoch auch bei anderen Temperaturen wie z.B. bei Temperaturen im Bereich hinab bis etwa 15°C eingesetzt werden. Bei kurzen Durchlaufzeiten wie z.B. 10 bis 30 Sekunden empfiehlt sich eher eine hohe Konzentration und eine hohe Temperatur der Phosphatierungslösung.

[0048] Die Phosphatierzeit kann in weiten Bereichen variiert werden. Insbesondere liegt die Zeit des Kontaktierens der metallischen Oberfläche mit der Phosphatierungslösung im Bereich von 1 Sekunde bis 30 Minuten, vorzugsweise bei mindestens 10 Sekunden, bei den meisten Anwendungen jedoch bei mindestens 1 oder bei mindestens 2 Minuten. Insbesondere Draht kann in schnellem Durchlauf phosphatiert werden, z.B. bei weniger als 1 Minute.

[0049] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgebildete Phosphatschicht enthält als Phosphate vorzugsweise Zn-, ZnMn-, ZnFe-, ZnCa- oder/und CaZn-Phosphate, bei einem Gehalt an Kalzium insbesondere Hopeit oder/und Scholzit.

[0050] Vorzugsweise wird eine Phosphatschicht ausgebildet, die eine Schichtdicke im Bereich von 0,02 bis 15 µm oder/und ein Schichtgewicht im Bereich von 0,5 bis 25 g/m² aufweist, besonders bevorzugt mit einer Schichtdicke im Bereich von 0,05 bis 13,5 µm, ganz besonders bevorzugt mit einer Schichtdicke von wenigstens 0,08 µm, insbesondere von wenigstens 0,12 µm bzw. von bis zu 11 µm. Mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist es möglich, Phosphatschichten von außergewöhnlich unterschiedlicher Schichtdicke auszubilden. Einerseits kann es z.B. für die Kaltumformung vorteilhaft sein, Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht im Bereich von 1,5 bis 18 g/m² auszubilden – dabei für Rohre insbesondere im Bereich von 1,5 bis 6 g/m², für Draht insbesondere im Bereich von 1,5 bis 10 g/m² bzw. bei Kaltmassivumformung z.B. von Bolzen und Scheiben insbesondere im Bereich von 3 bis 18 g/m². Andererseits können z.B. für die Beschichtung von Verbindungselementen wie Nieten und Schrauben Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht im Bereich von 1,5 bis 12 g/m² vorteilhaft sein. Wenn die Phosphatschichten für einen Metall-Gummi-Verbund als Vorbehandlung eingesetzt werden soll, kann es vorteilhaft sein, Schichtdicken mit einem Schichtgewicht im Bereich von 0,5 bis 3 g/m² auszubilden.

[0051] Die Phosphatschichten, die nach dem Stand der Technik für die Kaltumformung eingesetzt werden, weisen typischerweise Kantenlängen der Phosphatkristalle in der Größenordnung um 200 µm auf. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden dagegen entschieden kleinere Phosphatkristalle ausgebildet. Wenn die Phosphatschichten jedoch feinkristallin (mittlere Kantenlänge der Phosphatkristalle etwa im Bereich von 2 bis 25 µm) und möglichst auch im visuellen Eindruck von näherungsweise gleicher Kristallgröße und von etwa gleichmäßiger Schichtdicke sein sollen, kann es empfehlenswert sein, Schichtdicken mit einem Schichtgewicht im Bereich von 1,5 bis 12 g/m² auszubilden. Insbesondere für Dickschichten kann es vorteilhaft oder sogar notwendig sein, vor dem Phosphatieren keine Aktivierungsschicht auszubilden, um Schichtdicken von mehr als 7,5 g/m², insbesondere von mehr als 10 g/m² einzustellen. Die dicken Phosphatschichten werden jedoch in den meisten Fällen eher mittel- oder grobkristallin sein, wobei oft mittlere Kantenlängen im Bereich von 25 bis 300 µm ausgebildet werden – ermittelt über die Kantenlänge der Phosphatkristalle von rasterelektronischen Aufnahmen schräg oder senkrecht auf die phosphatierte Oberfläche. Die Schichtdicken bzw. ihre Schichtgewichte sind jedoch auch abhängig von dem gewählten metallischen Substrat. Erstaunlicherweise ließen sich selbst Phosphatschichten mit niedrigem Schichtgewicht sehr gut und mit sehr geringen Reibkräften beim Kaltfließpressen umformen, insbesondere, wenn die mittlere Kantenlänge der Phosphatkristalle weniger als 10 µm betrug. Soweit bisher beobachtet, wird offensichtlich immer eine sogenannte schichtbildende Phosphatierung durchgeführt.

[0052] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Phosphatschicht ausgebildet werden, die eine mittlere Kantenlänge der Phosphatkristalle von weniger als 20 µm oder sogar von weniger als 10 µm aufweist und oft gleichzeitig eine Schichtdicke mit einem Schichtgewicht im Bereich 1,5 bis 18 g/m², insbesondere im Bereich von 2 bis 15 g/m², zeigt.

[0053] Die Aufgabe wird auch gelöst mit einem Verfahren zum Beschichten von Oberflächen metallischer Gegenstände mit einer Phosphatierungslösung, bei dem das Verhältnis von Beizabtrag an der metallischen Oberfläche gemessen in g/m^2 zum Schichtgewicht der Phosphatschicht gemessen in g/m^2 bei Werten unter 75 % liegt, insbesondere unter 72 %, vorzugsweise unter 68 %, besonders bevorzugt unter 65 %, ganz besonders bevorzugt unter 62 % oder unter 58 %.

[0054] Die Phosphatschicht kann als Haftvermittler dienen z.B. für Seife, gleitfähige Polymere oder andere Gleitmittel bzw. entsprechende Gemische, die nachträglich auf die Phosphatschicht aufgebracht werden und eine Gleitmittelschicht ergeben, insbesondere bei Drähten, Rohren, Ronden, Scheiben, Stäben bzw. sonstigen Formkörpern zum Kaltumformen. In etlichen Fällen kann die Reibung allein mit einer einzigen Gleitmittelschicht nicht ausreichend für die Kaltumformung verringert werden, so dass dann noch mindestens eine weitere Gleitmittelschicht aufgebracht wird. Die Phosphatschicht kann z.B. auf Schrauben zum Verschrauben aufgebracht werden, damit der Reibungskoeffizient beim Einschrauben verringert ist, insbesondere beim automatischen Einschrauben, damit der Schraubautomat entsprechend dem Drehmoment eingestellt werden kann, das meistens weder zu hoch, noch zu niedrig sein darf. Bei den Schrauben sind es vorwiegend hochbelastbare Schrauben.

[0055] Die Phosphatschicht kann auf Oberflächen von metallischen Gegenständen wie z.B. Bolzen, Drähte, Rohren, Scheiben, Stäben oder vorgeformte metallische Körper, die ggf. auch eine komplexe Geometrie aufweisen können, aufgebracht werden. Die erfindungsgemäße Phosphatschicht ist für die Vorbeschichtung für einen Metall-Gummi-Verbund besonders geeignet, weil sie auch sehr dünn – beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 5 μm – aufgebracht werden kann und weil sie besonders haftfest ausgeführt werden kann.

[0056] Als Werkstoffe, die an der Oberfläche derartiger Gegenstände beschichtet werden, können grundsätzlich alle metallischen Materialien eingesetzt werden, insbesondere Eisen-reiche Legierungen wie z.B. Stähle, verzinkter Stahl und andere Zink-haltige Oberflächen.

[0057] Vor dem Phosphatieren können die metallischen Oberflächen, insbesondere je nach Art und Grad der Verschmutzung, alkalisch oder/und sauer gereinigt oder/und sauer gebeizt werden. Dazwischen oder/und danach kann sich mindestens ein Spülschritt mit Wasser anbieten. Alternativ oder zusätzlich können die metallischen Oberflächen vor dem Phosphatieren gegebenenfalls mindestens einmal vorbeschichtet werden, beispielsweise mit einer Aktivierungslösung oder/und mit einer chemisch anders als die nachfolgende Phosphatierung zusammengesetzten Vorbehandlungszusammensetzung.

[0058] Hierbei ist es vorteilhaft, wenn der Werkstoff der metallischen Oberfläche von Formkörpern für die Kaltumformung vor der Beschichtung mit der erfindungsgemäßen Phosphatzusammensetzung gut beizbar sind und gebeizt werden, insbesondere mit verdünnten Mineralsäuren oder spezifischen Säurereichen Gemischen. Alternativ können die zu beschichtenden metallischen Oberflächen nur wenig, fast nicht oder gar nicht verschmutzt sein, so dass die Beizwirkung der Phosphatierungslösung allein für die restliche Reinigung der Oberfläche ausreicht.

[0059] Die Beizwirkung des Phosphatierbads sollte in vielen Fällen eher nicht sehr stark sein, um die Menge an Schlamm, der im Phosphatierbad entsteht, zu begrenzen.

[0060] In vielen Fällen ist es vorteilhaft, wenn die metallischen Oberflächen vor dem Phosphatieren aktiviert werden, z. B. mit einer Titan-haltigen Aktivierung oder einer Aktivierung auf Basis von Pyrophosphat. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es jedoch üblicherweise nicht erforderlich, eine Aktivierung auszuführen. Durch die Aktivierung gelingt es in der Regel, ein noch feineres Phosphatkorn einzustellen. Vorteilhafterweise wird ohne oder mit vorheriger Aktivierung eine durchschnittliche Kantenlänge der Phosphatkristalle von weniger als 30 μm erzeugt, insbesondere von weniger als 20 μm , besonders bevorzugt von weniger als 10 μm , von weniger als 5 μm oder sogar von weniger als 2,5 μm . Phosphatkristalle mit einer durchschnittlichen Kantenlänge kleiner 2,5 μm wurden mit einer Phosphatierungslösung mit 0,2 bis 0,8 g/L Nitroguanidin-Gehalt nach vorheriger Aktivierung erreicht.

[0061] Die erfindungsgemäße Beschichtung dient insbesondere zur Vorbereitung der Kaltumformung, indem vor dem Aufbringen einer Gleitmittel enthalten Schicht wie z.B. einer Zusammensetzung auf Basis von Metallstearat(en) die erfindungsgemäße Beschichtung aufgebracht wird. Die Beschichtung zum Phosphatieren kann grundsätzlich auch verwendet werden, um einen Korrosionsschutz oder/und eine Haftvermittlung zu erzielen, also insbesondere als Behandlung oder als Vorbehandlung z. B. vor einer anschließenden Lackierung. Sie kann auch als Vorbehandlung für einen Metall-Gummi-Verbund dienen oder zum Einstellen von Reibungskoeffizienten.

effizienten bei Verbindungselementen zur Verwendung dieser Verbindungselemente wie z.B. Schrauben zum Verschrauben.

[0062] Der erfindungsgemäß beschichtete metallische Gegenstand kann verwendet werden bei der Kaltumformung, für einen Metall-Gummi-Verbund, als Verbindungselement mit eingestellten Reibungskoeffizienten oder als Element im Bauwesen, im Fahrzeugbau, im Apparatebau oder im Maschinenbau.

[0063] Die Aufgabe wird auch gelöst mit einer wässrigen Phosphatierungslösung, die als Konzentrat, als Badlösung oder/und als Ergänzungslösung dient und die
 8 bis 100 g/L Phosphat berechnet als PO_4 ,
 0,5 bis 60 g/L Zinkionen,
 0 bis 10 g/L Manganionen,
 0 bis 16 g/L Kalziumionen,
 0 bis 10 g/L Magnesiumionen,
 wobei zumindest 0,1 g/L an Kalzium- oder/und Magnesiumionen vorhanden sind,
 0,05 bis 10 g/L Nitroguanidin,
 0 bis 2 g/L Nitrat,
 0,1 bis 10 g/L insgesamt an Chlorat- oder/und Peroxidionen,
 insgesamt 0 bis 16 g/L Komplexfluorid (MeF_4 und MeF_6) von $\text{Me} = \text{B}, \text{Si}, \text{Ti}, \text{Hf}$ oder/und Zr und
 0 bis 5 g/L Fluoridionen,
 wobei der Gesamtgehalt an Komplexfluorid und Fluoridionen im Bereich von 0,1 bis 18 g/L liegt, enthält.

[0064] Als Bad- oder/und als Ergänzungslösung enthält sie vorzugsweise auch Nitroguanidin, wobei es jedoch bevorzugt sein kann, dass Nitroguanidin separat zum Konzentrat, zur Bad- oder/und zur Ergänzungslösung zugesetzt wird. Es kann vorteilhaft sein, alle Bestandteile des Bades unter Umständen mit Ausnahme von Nitroguanidin oder/und Peroxid in der wässrigen Phosphatierungslösung, die als Konzentrat oder als Ergänzungslösung dient, zuzugeben. Falls Nitroguanidin oder/und Peroxid in der wässrigen Phosphatierungslösung enthalten sind, liegt ihr Gehalt vorzugsweise bei jeweils mindestens 0,1 g/L, besonders bevorzugt bei jeweils mindestens 0,2 g/L. Eine Ergänzungslösung kann alternativ insbesondere Chlorat, Peroxid oder/und Zink enthalten. Das Konzentrat wird vorzugsweise um einen Faktor 2 bis 20 mit Wasser verdünnt, um die Badlösung herzustellen.

[0065] Es war überraschend, dass durch den Zusatz von Nitroguanidin eine äußerst feinkörnige Phosphatschicht eingestellt werden konnte. Es war darüber hinaus überraschend, dass das Verhältnis von Beizabtrag an der metallischen Oberfläche zum Schichtgewicht der Phosphatschicht auf Werte bis zu etwa 47 % verringert werden konnte, die sonst in der Größenordnung von etwa 80 % oder sogar von etwa 110 % lagen und einen entsprechend höheren Verbrauch an Phosphatlösung bedingen. Hierdurch konnte der Verbrauch um einen Faktor bis zu etwa 3 verringert werden. Es war weiterhin überraschend, dass durch den Zusatz von Nitroguanidin in Gegenwart von Erdalkalitionen teilweise ein deutlich besser handhabbarer Schlamm gebildet wurde. Der Zusatz von Nitroguanidin hat dabei überraschenderweise die teilweise auftretenden negativen Wirkungen des Chlorids, gegebenenfalls den Beizangriff zu erhöhen und damit den Schlammanteil und den Verbrauch zu erhöhen, aufgehoben. Überraschenderweise konnte die Menge des ausgebildeten Schlammes auf Werte von 10 bis 50 Gew.-% von anderen Phosphatierv Verfahren nach dem Stand der Technik, die für die Kaltumformung eingesetzt werden, gesenkt werden. Es war außerdem überraschend, dass es gelang, durch den Zusatz von Nitroguanidin einen breiten Arbeitsbereich für stabile Phosphatierungsbedingungen einzustellen. Es war ferner überraschend, dass es durch die Vorschaltung einer Aktivierung teilweise möglich war, zielstrebig bestimmte Schichtgewichte der Phosphatschicht einzustellen.

[0066] Es scheint hier das erste Mal gelungen zu sein, eine Phosphatierung gefunden zu haben, die nur mit geringen oder sogar gar keinen Zusätzen an Nitrat oder/und Nitrit technisch besonders vorteilhaft eingesetzt werden kann und gleichzeitig sehr kleine Phosphatkristalle ermöglicht.

[0067] Schließlich scheint es das erste Mal gelungen zu sein, eine Phosphatierung vorzuschlagen, die erstmalig bei der Ausbildung von geschlossenen Phosphatschichten eine nur geringe Menge an gefällttem Schlamm ermöglicht.

Beispiele und Vergleichsbeispiele:

[0068] Die im folgenden beschriebenen Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung beispielhaft näher er-

läutern, ohne ihn einzuschränken.

[0069] In einer ersten Versuchsserie wurden Stahlbleche aus kaltgewalztem Stahl (CRS), Schweißrohre aus Stahl und Butzen aus kohlenstoffhaltigem Stahl von 90 bis 120 HB 2,5/187,5 Brinell-Härte stark-alkalisch gereinigt, mit kaltem Wasser gespült, mit einem Titan-haltigen Aktivierungsmittel aktiviert und danach im Phosphatierbad bei 70°C beschichtet. Das Nitrat- und Nitrit-freie Phosphatierbad wurde mit folgender Ausgangszusammensetzung angesetzt auf der Basis von Wasser:

20,0 g/L Phosphat berechnet als PO_4 ,

3,5 g/L Zinkionen,

0,3 g/L Kalziumionen,

0,6 g/L Magnesiumionen,

0,3 g/L Natriumionen,

0–4,0 g/L Nitroguanidin,

1,0 g/L Chlorationen,

0,9 g/L Chloridionen und

0,5 g/L Fluoroborat.

[0070] Es wurde keine andere N-Verbindung außer Nitroguanidin zugesetzt. Das Bad war sofort einsatzbereit.

[0071] In einer ersten Versuchsserie wurde der Einfluß des Nitroguanidin-Gehalts des Phosphatierbades mit der oben genannten Ausgangszusammensetzung auf das Badverhalten und die Eigenschaften der Beschichtung ermittelt.

Tabelle 1: Eigenschaften des Bades und der Phosphatschicht in Abhängigkeit vom Nitroguanidin-Zusatz bei CRS-Stahlblechen bzw. Rohren und Butzen

Beispiel	VB 0	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
Nitroguanidin-Zusatz, g/L	0	0,3	0,5	1	2	4
Beizabtrag, g/m^2	4,7	3,5	2,7	2,4	2,0	2,0
Verbrauch der Phosphatierlösung	ca. 20 %, >> A	n.b.	n.b.	A	n.b.	n.b.
Schlammvolumen, mL/L	250	n.b.	n.b.	70	n.b.	n.b.
Schlammqualität	hart	mittelhart	weich	weich	weich	weich
Schichtgewicht, g/m^2	9,0	6,8	4,7	3,8	2,8	2,7
Beizabtrag : Schichtgewicht in %	52,2	51,5	57,5	63,2	71,4	74,1
mittlere Kristallgröße, μm	ca. 60	ca. 20	ca. 2	ca. 3,5	ca. 3,5	ca. 5
Umformverhalten nach Beschichtung mit Na-Seife	schlecht	gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

[0072] Das Schlammvolumen wurde bei einem Durchsatz von 30 NE (1 NE = 0,04 m^2/L) beschichteter metallischer Oberfläche bestimmt. Der Schlamm setzte sich am Heizkörper insbesondere bei keinem oder sehr geringem Nitroguanidin-Gehalt besonders fest ab, war aber dennoch – unabhängig vom Nitroguanidin-Gehalt immer – gut abspülbar. Das Schichtgewicht wurde über das Ablösen der Schicht und Differenzwägung vorher und hinterher ermittelt. Die mittlere Kristallgröße wurde an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen senkrecht zur Phosphatschicht abgeschätzt. Das Umformverhalten wurde an Rohren und Butzen geprüft. Hierzu wurden die umzuformenden phosphatierten Körper zusätzlich mit einer handelsüblichen Seife, wie sie zum Kaltumformen eingesetzt wird, in konventioneller Weise beschichtet. Ohne einen Zusatz an Nitroguanidin wurden die Phosphatkristalle der Phosphatschicht so groß, dass sich das Umformverhalten im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Beispielen signifikant verschlechterte. Der Gehalt an gelöstem Fe^{2+} im Phosphatierbad, der zu Beginn des Arbeitens näherungsweise bei Null lag, stieg hierbei bei längerem Arbeiten auf Werte von etwa 1 g/L.

[0073] Ein derart gutes Phosphatierverhalten und derart gute Schichteigenschaften sind der Anmelderin bei Phosphatierv Verfahren nach dem Stand der Technik für die Kaltumformung nicht bekannt: Denn feinkristalline Phosphatschichten von weit weniger als 50 µm durchschnittlicher Phosphatkristall-Kantenlänge bei weniger als 75 % Beizabtrag vom Schichtgewicht gehören nach Kenntnis der Anmelderin nicht zum Stand der Technik, wo z.B. 100 bis 120 % Beizabtrag vom Schichtgewicht nach dem Stand der Technik bei Chlorat-Phosphatierv Verfahren üblich sind bzw. bei Nitrithaltigen Phosphatierv Verfahren 75 bis 100 % Beizabtrag; das Schichtgewicht nach dem Stand der Technik liegt hierbei üblicherweise im Bereich von 4 bis 12 g/m².

[0074] In einer zweiten Versuchsserie wurde die Mindestphosphatierzeit für eine geschlossene Phosphatschicht ermittelt. Hierzu wurde ein Bad der Ausgangszusammensetzung mit 0,5 g/L bzw. 1 g/L Nitroguanidin bei 70°C nach einer Titan-haltigen Aktivierung eingesetzt.

Tabelle 2: Ermittlung der Schichtgewichte je nach Phosphatierzeit und Nitroguanidin-Gehalt des Phosphatierbades auf Stahlblechen aus CRS

Phosphatierzeit, min	3	5	7	10
Schichtgewicht bei 0,5 g/L Nitrog., g/m ²	4,1	5,8	7,5	7,8
Schichtgewicht bei 1,0 g/L Nitrog., g/m ²	4,4	4,7	5,0	5,0
geschlossene Schicht bei 0,5 g/L Nitrog.	nein	ja	ja	ja

[0075] Die Ausbildung der Schicht wurde an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen überprüft. Die Phosphatschicht des Bades mit 1 g/L Nitroguanidin war ebenfalls nach 5 Minuten geschlossen. Bei einem Phosphatierbad ohne einen Zusatz an Nitroguanidin ergaben sich nach 7 Minuten Phosphatierzeit erst nahezu geschlossene Schichten.

[0076] In einer dritten Versuchsserie wurde das Phosphatierverhalten eines Bades mit der oben genannten Ausgangszusammensetzung bei Walzdrähten aus Stahl mit einem Gehalt an 0,7 Gew.-% Kohlenstoff bestimmt. Die Drähte wurden stark-alkalisch gereinigt, in Wasser gespült, zur Entfernung von Rost in 15-prozentiger Salzsäure bei Raumtemperatur je nach Verrostungsgrad 5 bis 10 Minuten bis zur Freiheit von Rostbelägen gebeizt, in Wasser erneut gespült und mit einem Titan-haltigem Aktivierungsmittel vorbehandelt, bevor die Walzdrähte phosphatiert wurden.

Tabelle 3: Eigenschaften des Bades und der Phosphatschicht in Abhängigkeit vom Nitroguanidin-Zusatz bei Walzdrähten

Beispiel	VB 10	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15
Nitroguanidin-Zusatz, g/L	0	0,3	0,5	1	2	4
Beizabtrag, g/m ²	4,2	4,0	3,9	3,9	2,7	2,8
Schichtgewicht, g/m ²	6,4	6,3	6,9	6,8	4,8	4,4
Beizabtrag : Schichtgewicht in %	65,6	63,5	56,5	57,4	56,3	63,6

[0077] Wegen des unterschiedlichen Rostgehaltes der Walzdrähte und wegen der unterschiedlichen Beizzeiten ergaben sich bei den Meßergebnissen stärkere Schwankungen. Aufgrund des erhöhten Beizabtrages bei dem Phosphatierbad ohne Nitroguanidin-Gehalt ist mit einem deutlich höheren Schlammvolumen zu rechnen als in Gegenwart von Nitroguanidin, da das Schlammvolumen proportional zum Beizabtrag ist. Auch bei dieser Versuchsserie ergibt sich ein deutlich besseres Verhalten der Nitroguanidin-haltigen Phosphatierbäder im Vergleich zum Nitroguanidin-freien Bad.

[0078] In einer vierten und fünften Versuchsserie wurden Stahlbleche aus kaltgewalztem Stahl (CRS) stark-alkalisch gereinigt, mit kaltem Wasser gespült, mit einem Titanhaltigen Aktivierungsmittel aktiviert und danach im Phosphatierbad bei 70°C beschichtet. Das Phosphatierbad A) bzw. B) wurde mit folgender Ausgangszusammensetzung angesetzt auf der Basis von Wasser:

A) 24,0 g/L Phosphat berechnet als PO₄.

6,0 g/L Zinkionen,
 0,2 g/L Nickelionen,
 0–5 g/L Kalziumionen,
 0,1 g/L Magnesiumionen,
 3,9 g/L Natriumionen,
 1,0 g/L Nitroguanidin,
 0,4 g/L Nitrationen,
 0 g/L Nitritionen,
 6,0 g/L Chlorationen,
 0,4–9 g/L Chloridionen und
 0,4 g/L Fluoroborat
 bzw.

B) 20,0 g/L Phosphat berechnet als PO_4 ,

3,5 g/L Zinkionen,
 0,3 g/L Kalziumionen,
 0,6 g/L Magnesiumionen,
 0,3 g/L Natriumionen,
 1,0 g/L Nitroguanidin,
 0 g/L Nitrationen,
 0 g/L Nitritionen,
 1–11 g/L Chlorationen,
 0,5–1,5 g/L Chloridionen und
 0,5 g/L Fluoroborat.

[0079] Es wurde keine andere N-Verbindung außer Nitroguanidin bzw. bei A) auch Nitrat zugesetzt. Auch die Bäder A) und B) waren sofort einsatzbereit, was bei Phosphatierbädern nicht selbstverständlich ist.

Tabelle 4: Eigenschaften des Bades A) bzw. B) und der Phosphatschicht in Abhängigkeit vom Kalzium- bzw. Chlorat-Zusatz

Beispiel	VB 16	B 17	B 18	VB 19	B 20	VB 21
Bad	A)	A)	A)	A)	B)	B)
Kalzium-Gehalt, g/L	0	0	1	5	0,3	0,3
Chlorat-Gehalt, g/L	6	6	6	6	1,5	11
Nitroguanidin-Gehalt, g/L	0	1	1	1	1	1
Beizabtrag, g/m^2	1,9	1,7	1,8	3,4	1,5	3,2
Schichtgewicht, g/m^2	4,0	3,0	2,9	2,7	3,2	2,6
Beizabtrag : Schichtgewicht in %	47,5	56,7	62,0	126	46,9	123

[0080] Beim Phosphatierbad A) ergab sich im frischen Zustand des Kalzium-freien Bades, das anfangs nur 0,4 g/L Chlorid enthielt, zwar ein geringer Beizabtrag und ein vergleichsweise geringes Schichtgewicht, aber ohne Gehalt an Nitroguanidin zeigte sich ein voluminöser Schlamm und ein hoher Schlammanteil. Über die Zeit erhöhte sich der Chlorid-Gehalt aufgrund des hohen Chlorat-Zusatzes etwas. Auch Beizabtrag und Schichtgewicht wurden verringert. Durch den Zusatz an Nitroguanidin wurde das Schlammvolumen reduziert, das Phosphatierbad klarer und die durchschnittliche Kantenlänge der Phosphatkristalle etwas verringert. Durch den Zusatz von Nitroguanidin und Kalziumchlorid wurde der Chlorid-Gehalt deutlich erhöht, der Schlamm deutlich kompakter gefällt, somit das Schlammvolumen signifikant verringert und auch die durchschnittliche Kantenlänge der Phosphatkristalle auf deutlich unter $5\text{ }\mu\text{m}$ reduziert. Gleichzeitig erhöhte sich aber das Verhältnis von Beizabtrag zu Schichtgewicht zu sehr hohen Werten aufgrund des Zusatzes von Kalziumchlorid anstelle von Kalziumhydroxid, da der Chlorid-Gehalt hierbei gegenüber der Ausgangsbadzusammensetzung zu sehr erhöht wurde.

[0081] Auch beim Phosphatierbad B) ergab sich im frischen Zustand des Bades ein ungünstiges Verhältnis von Beizabtrag zu Schichtgewicht, weil der Chlorat-Gehalt zu hoch gewählt wurde. Das Phosphatierbad B) ließ

sich jedoch bei einem Chlorat-Gehalt im Bereich von 0,2 bis 6 g/L gut und mit einem günstigen Verhältnis von Beizabtrag zu Schichtgewicht einsetzen. Hierbei genügte ein Chlorat-Gehalt im Bereich von 0,5 bis 2 g/L, da hiermit der im Bad gelöste Eisengehalt gut begrenzt werden konnte. Ein etwas höherer Chlorat-Gehalt störte nicht, war aber nicht erforderlich. Damit konnte dann auch der Chlorid-Gehalt des Bad entsprechend gering gehalten werden und ergab bei guter Aktivierung und bei einem Nitroguanidin-Gehalt im Bereich von 0,2 bis 1,8 g/L fast immer eine durchschnittliche Kantenlänge der Phosphatkristalle von unter 5 µm. Bei einem Chloratgehalt von 11 g/L war der Beizabtrag höher als das Schichtgewicht, und die Phosphatschichten waren blau irisierend und sehr dünn.

[0082] Bei einer sechsten Versuchsserie wurden Stahlbleche aus kaltgewalztem Stahl (CRS) stark-alkalisch gereinigt, mit kaltem Wasser gespült, mit einem Titan-haltigen Aktivierungsmittel aktiviert und danach im Phosphatierbad bei 60 bis 70°C durch Tauchen über 5 bis 10 Minuten beschichtet. Das Phosphatierbad wurde mit folgender Ausgangszusammensetzung angesetzt auf der Basis von Wasser:

20,0 g/L Phosphat berechnet als PO_4 ,

4,0 g/L Zinkionen,

0 g/L Manganionen,

0 g/L Nickelionen,

0,3 g/L Kalziumionen,

0,6 g/L Magnesiumionen,

1,6 g/L Natriumionen,

0–1 g/L Nitroguanidin,

0 g/L Nitrationen,

0 g/L Nitriten,

0,5–1 g/L Chlorationen,

0,1–2 g/L Chloridionen,

0,8 g/L Fluoroborat und

0,2 g/L Fluoridionen.

[0083] Es wurde keine andere N-Verbindung außer Nitroguanidin zugesetzt. Das Bad war sofort einsatzbereit. Ohne einen Nitroguanidin-Gehalt ergaben sich bei einem Schichtgewicht von 8 bis 10 g/m² Phosphatschichten mit einer durchschnittlichen Kantenlänge der Phosphatkristalle von mehr als 50 µm. Allein durch den Zusatz von 0,3 bis 1 g/L Nitroguanidin konnten dagegen bei einem Schichtgewicht, das im Bereich von 2 bis 15 g/m² variiert wurde, Phosphatschichten mit einer durchschnittlichen Kantenlänge der Phosphatkristalle im Bereich von 2 bis 10 µm eingestellt werden. Über zwei bis drei Tage im Durchsatz betrug das Schlammvolumen 50 bis 100 mg/L.

[0084] Somit zeigte sich, dass das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhaft, wirtschaftlich und technisch sehr gut einsetzbar ist. Die Verfahrensführung war einfach.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Oberflächen metallischer Gegenstände, insbesondere als Vorbehandlung zum Kaltumformen oder als Vorbehandlung für einen Metall-Gummi-Verbund oder zum Einstellen von Reibungskoeffizienten bei Verbindungselementen zur Verwendung dieser Verbindungselemente wie z.B. Schrauben zum Verschrauben, **dadurch gekennzeichnet**, dass die ggf. bereits vorbeschichteten metallischen Gegenstände mit einer wässrigen, sauren, Phosphat enthaltenden Zusammensetzung beschichtet werden, die

8 bis 50 g/L Phosphat berechnet als PO_4 ,

0,5 bis 30 g/L Zinkionen,

0 bis 5 g/L Manganionen,

0 bis 8 g/L Kalziumionen,

0 bis 5 g/L Magnesiumionen,

wobei zumindest 0,1 g/L an Kalzium- oder/und Magnesiumionen vorhanden sind,

0,1 bis 5 g/L Nitroguanidin,

0,1 bis 10 g/L insgesamt an Chlorat- oder/und Peroxidionen,

insgesamt 0 bis 16 g/L Komplexfluorid (MeF_4 oder/und MeF_6) von Me = B, Si, Ti, Hf oder/und Zr und

0 bis 5 g/L Fluoridionen,

wobei der Gesamtgehalt an Komplexfluorid und Fluoridionen im Bereich von 0,1 bis 18 g/L liegt, enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung nicht mehr als 1 g/L Nitrat enthält oder weitgehend oder gänzlich frei von Nitrat ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung nicht mehr als 0,5 g/L Nitrit enthält oder weitgehend oder gänzlich frei von Nitrit ist.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Komplexfluorid oder/und Fluoridionen zu Magnesiumionen vorzugsweise in einem Verhältnis von (MeF_4 , MeF_6 oder/und F^-) : Mg im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1 enthält.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Komplexfluorid oder/und Fluoridionen zu Kalziumionen vorzugsweise in einem Verhältnis von (MeF_4 , MeF_6 oder/und F^-) Ca im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1 enthält.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Nickelionen enthält im Bereich bis 2 g/L.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Chloridionen enthält im Bereich bis 5 g/L.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Sulfationen enthält im Bereich bis 2 g/L.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Fluoroborat enthält, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 5 g/L BF_4 , besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 3 g/L.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Zusammensetzung im Bereich von 0,1 bis 4 gehalten wird.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mit der Zusammensetzung eine Phosphatschicht ausgebildet wird, die eine Schichtdicke im Bereich von 0,02 bis 15 μm oder/und ein Schichtgewicht im Bereich von 0,5 bis 25 g/m^2 aufweist.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mit der Zusammensetzung eine Phosphatschicht ausgebildet wird, die eine mittlere Kantenlänge der Phosphatkristalle von weniger als 20 μm oder sogar von weniger als 10 μm aufweist und gleichzeitig eine Schichtdicke mit einem Schichtgewicht im Bereich 1,5 bis 18 g/m^2 , insbesondere im Bereich von 2 bis 15 g/m^2 , aufweist.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Ausbildung der Phosphatschicht mindestens eine Gleitmittel enthaltende Schicht aufgebracht wird.

14. Verfahren zum Beschichten von Oberflächen metallischer Gegenstände mit einer Phosphatierungslösung, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Beizabtrag an der metallischen Oberfläche gemessen in g/m^2 zum Schichtgewicht der Phosphatschicht gemessen in g/m^2 bei Werten unter 75 liegt.

15. Wässrige Phosphatierungslösung, die als Konzentrat, als Bad- oder/und als Ergänzungslösung dient und die

8 bis 100 g/L Phosphat berechnet als PO_4 ,

0,5 bis 60 g/L Zinkionen,

0 bis 10 g/L Manganionen,

0 bis 16 g/L Kalziumionen,

0 bis 10 g/L Magnesiumionen,

wobei zumindest 0,1 g/L an Kalzium- oder/und Magnesiumionen vorhanden sind,

0,05 bis 10 g/L Nitroguanidin,

0 bis 2 g/L Nitrat,

0,1 bis 10 g/L insgesamt an Chlorat- oder/und Peroxidionen,

insgesamt 0 bis 16 g/L Komplexfluorid (MeF_4 oder/und MeF_6) von Me = B, Si, Ti, Hf oder/und Zr und

0 bis 5 g/L Fluoridionen,

wobei der Gesamtgehalt an Komplexfluorid und Fluoridionen im Bereich von 0,1 bis 18 g/L liegt,

enthält.

16. Verwendung eines metallischen Gegenstandes beschichtet mit einer Zusammensetzung entsprechend einem der vorstehenden Ansprüche bei der Kaltumformung, für einen Metall-Gummi-Verbund, als Verbindungselemente mit eingestellten Reibungskoeffizienten oder als Element im Bauwesen, im Fahrzeugbau, im Apparatebau oder im Maschinenbau.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.